

46-  
\$6-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



120144

#2

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 1987年3月25日  
Date of Application:

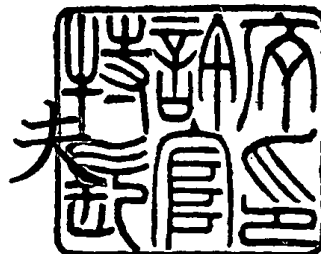
出願番号 昭和62年特許願第72487号  
Application Number:

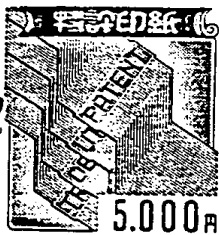
出願人 株式会社半導体エネルギー研究所  
Applicant(s):

1987年10月2日

特許庁長官  
Director-General,  
Patent Office

小川邦夫





## 特 許 原 頁 (G)

昭和62年 3 月 25 日

特許庁長官 殿

### 1. 発明の名称

チョウデンドウ  
超電導セラミックス

### 2. 発明者

住所 カ ナ ガワケンアツギ シ ハ セ バンチ  
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

カブシキガイシャハンドウタイ ケンキュウジョ ナイ  
株式会社半導体エネルギー研究所 内

氏名 ヤマ ザキ シュン バイ  
山 崎 舜 平

### 3. 特許出願人

住所 カ ナ ガワケンアツギ シ ハ セ バンチ  
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

名称 カブシキガイシャハンドウタイ ケンキュウジョ  
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 ヤマ ザキ シュン バイ  
山 崎 舜 平

### 4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通

(2) 願書副本 1 通

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

超電導セラミックス

### 2. 特許請求の範囲

$(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$   $x = 0 \sim 1$ ,  $y = 2.0 \sim 4.0$ ,  
好ましくは  $2.5 \sim 3.5$ ,  $z = 1.0 \sim 4.0$  好ましく  
は  $1.5 \sim 3.5$ ,  $w = 4.0 \sim 10.0$  好ましくは  $6$   
 $\sim 8$  を有し、A は Y (イットリウム), Gd (ガ  
ドリニウム), Yb (イッテルビウム), Eu  
(ユーロピウム), Tb (テルビウム), Dy (ジス  
プロシウム), Ho (ホルミウム), Er (エルビウ  
ム), Tm (ツリウム), Lu (ルテチウム), Sc (ス  
カンジウム) およびその他のランタノイドよ  
り選ばれた少なくとも 2 種類の元素よりなり、  
B は Ra (ラジウム), Ba (バリウム), Sr  
(ストロンチウム), Ca (カルシウム) ま  
たは Mg (マグネシウム) より選ばれた超電  
導性を有するセラミックス材料であることを  
特徴とする超電導セラミックス。

### 3. 発明の詳細な説明

(1)

### 「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電導材料に関する。

### 「従来技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN, Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ga 等の合金またはNb<sub>3</sub>(Al<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>) 等の三元素化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらのT<sub>c</sub>(超電導臨界温度) オンセットは25K までであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初IBM のチューリッヒ研究所よりBa-La-Cu-O( バラクオ) 系酸化物高温超電導体として報告され、さらにLSCO( 第二銅酸-ランタノーストロニウム) として知られてきた。

### 「従来の問題点」

しかし、これら酸化物セラミックスの超電導の可能性はペルブスカイト型の構造を利用しているもので、そのT<sub>c</sub>も30K がその限界であった。

このため、このT<sub>c0</sub> をさらに高くし、望むべく



は液体窒素温度(77 K) またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、新しい素材を探し求めた。その結果、 $T_c$ オンセットも50~107Kにまで向上させ得ることが明らかになった。

本発明の超電導性セラミックスは $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$   
 $x = 0 \sim 1$ ,  $y = 2.0 \sim 4.0$ , 好ましくは2.5 ~ 3.5,  
 $z = 1.0 \sim 4.0$  好ましくは1.5 ~ 3.5,  $w = 4.0 \sim 10.0$  好ましくは6 ~ 8 で一般的に示し得るものである。Aはイットリウム族より選ばれた元素を少なくとも2種類用いている。イットリウム族とは理化学辞典(岩波書店 1963年4月1日発行)によればY(イットリウム), Gd(ガドリニウム), Yb(イッテルビウム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドを用いる。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを1分子内で1層またはそれを対称構造の2層構造とし、この層の最外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。

かかる構造においては、銅の6ヶの原子をより層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやすくするため、本発明構造における $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$ におけるA、Bの選ばれる元素が重要である。特にAの元素をイットリウム族の元素とし、それを少なくとも2種類用いることにより、よりよい多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、ひいてはその結晶粒界でのバリアをより消失させ得る構成とせしめた。そしてその理想は単結晶構造である。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物により超電導性を有する分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

「作用」

本発明のセラミック超電導素材はきわめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物を用い、これをボールミルを用い微粉末に粉碎し、混合すれば化学量論的に $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$  の $x, y, z$  のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るのに特に高価な設備を用いなくともよいという他の特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

#### 「実施例 1」

本発明の実施例としてAとしてYおよびYb、BとしてBaを用いた。

出発材料はYおよびYb化合物として酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化イッテルビウム( $Yb_2O_3$ )、Ba化合物として $BaCO_3$ 、銅化合物としてCuOを用いた。これらは高純度化学工業株式会社より入手し純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、 $x = 0.6$  ( $A:B = 1:2$ )、 $y = 1$ 、 $z = 3$ 、 $w = 6 \sim 8$  となるべく選んだ。またYとYbとの比を1:1, 1:2, 1:5



とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、  
3 Kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加えてタブレット化(大きさ10  
mmφ×3mm)した。さらに酸化性雰囲気、例えば大  
気中で500～1000℃、例えば700℃で8時間加熱  
酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉碎し、乳鉢で混合した。そしてそ  
の粉末の平均粉半径が10μm以下の大きさとなる  
ようにした。

さらにこれをカプセルに封入し50Kg/cm<sup>2</sup>の圧力  
でタブレットに加圧して成型した。

この加圧と同時に300～500℃例えば400℃に  
加熱することは空穴等を減少させるために有効で  
ある。

次に500～1000℃、例えば900℃の酸化物雰  
囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を10～50時  
間、例えば15時間行った。

次にこの試料を酸素を少なくさせたO<sub>2</sub>-Ar中で  
加熱(600～1100℃, 3～30時間、例えば800℃、20  
時間)して、還元させた。

この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調べた。すると $T_c$ オンセット(超電導の始まる温度)として105K,  $T_{co}$ (電気抵抗の零または実質的に零となる温度)として89Kを観察することができた。



### 「実施例 2」

この実施例としてAとしてGaおよびYを1:1でその酸化物を混合した。BとしてBaを用いた。出発材料は酸化ガリウムおよび酸化イットリウムを、Baとして $BaCO_3$ 、また銅化合物としてCuOを用いた。その他は実施例1と同様である。

$T_c$ オンセットとして95K、 $T_{co}$ として88Kを得ることができた。

### 「実施例 3」

実施例1において、AとしてY, Ybに加え $Nb_2O_5$ を20~30%加えた。すると $T_c$ オンセットをさらに6~10Kも向上させることができた。

本発明において、イットリウム族(Y, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc,)の元素およびその他のランタノイドを酸化物として出発材料として用いて複合材料セラミックスとしても有効である。特



にこれらより選ばれた材料を $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$  で示される一般式の A の一部に加えることは $T_c$ をさらに5 ~10K も向上させる効果があった。

本発明はその他の材料である B として、Sr, Ca を用い得る。その概要は実施例 1 と概略同様である。

#### 「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされていたセラミック超電導体を作ることができるようになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する工程により、初期状態でのそれぞれの出発材料の化合物を到達材料、即ち $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$  で示される材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到達材料の化合物を再び微粉末化することにより、一度形成された到達材料を含む化合物中に混入した。出発材料の化合物をより完全に除去する効果を有し、加えて最終完成化合物中に、ボイド等の空穴の存在をより除去することができるものと推定される。



また本発明の分子式で示される超電導セラミックスはその超電導の推定メカニズムとして、銅の酸化物が構造において層構造を有し、その層構造も一分子内で一層または2層構成を有し、その層内をキャリアが超電導をしているものと推定される。

本発明の実施例は、タブレットにしたものである。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成または本焼成の後の粉末を溶媒にとかし、基板等にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰囲気で焼成し、さらにその後還元性雰囲気で行なう本焼成をすることによって、薄膜の超電導セラミックスとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作ることができるようになった。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平